

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

F

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63066266 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 03 . 88**

(51) Int. Cl

C09D 5/08
C09D 3/72

(21) Application number: **61210159**

(22) Date of filing: **05 . 09 . 86**

(71) Applicant: **DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **WADA SHUICHI**
MAKI HIROHISA

(54) RUST-PROOFING PAINT COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition giving a coated metal resistant to the lowering of adhesivity and generation of blister and having excellent resistance to water, saline water and corrosion, by compounding a water-based polyurethane resin with specific amounts of rust-proofing pigment and an organic inhibitor.

CONSTITUTION: The objective composition can be

produced by compounding (A) a water-based polyurethane resin (having a crosslinking density of preferably 0.02W1.00 per 1,000atom.wt.) with (B) a rust-proofing pigment and/or an organic inhibitor (e.g. organic phosphoric acid ester, 1,2,3-benzotriazole, etc.). The amount of the component B is 0.5W97wt% based on whole solid components.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-66266

⑬ Int.Cl.⁴C 09 D 5/08
3/72

識別記号

PQE
PHM

庁内整理番号

7224-4J
7224-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 防錆用塗料組成物

⑯ 特 願 昭61-210159

⑰ 出 願 昭61(1986)9月5日

⑱ 発 明 者 和 田 秀 一 京都府京都市右京区宇多野紫橋町1番地

⑲ 発 明 者 牧 宏 久 大阪府寝屋川市国松町32-13

⑳ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

明 細 書

1. 発明の名称

防 錆 用 塗 料 組 成 物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 水系ポリウレタン樹脂に、

(B) 防錆顔料及び／又は有機インヒビターを配合し、かつ防錆顔料及び／又は有機インヒビターが全固形分中に0.5～97重量%となるよう配合することを特徴とする防錆用塗料組成物。

2. 水系ポリウレタン樹脂の架橋密度が1,000原子量あたり0.02～1.00個である特許請求の範囲第1項記載の防錆用塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、防錆用塗料組成物に関するものである。

従来からの金属材料用水系防錆塗料としては水系アクリル樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、水系エポキシ樹脂塗料等が挙げられ、これらを塗装し、常温あるいは約80～150℃の比較

的低温で乾燥している。

しかしながら、これらの水系樹脂塗料を塗装した金属材料でも耐食性が不十分であり、錆の発生、密着性の低下に伴うふくれ、又ははがれの発生等がみられるという問題点があった。

さらに水系ポリウレタン樹脂は、他の水系アルキッド樹脂、アクリル樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等と比較して、耐薬品性、耐摩耗性、耐屈曲性等に優れていることはよく知られているが、金属材料に対する防錆用塗料としては、価格が高いため一般の金属材料用防錆塗料として使用されていなかったのが実情である。

本発明者等は、上記問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明を提供するに至ったものである。すなわち、

(A) 水系ポリウレタン樹脂に、

(B) 防錆顔料及び／又は有機インヒビターを配合し、かつ防錆顔料及び／又は有機インヒビターが全固形分中に0.5～97重量%となるよう

配合することを特徴とする防錆用塗料組成物である。

本発明に使用される水系ポリウレタン樹脂としては、

(1) 平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物又は前記ポリヒドロキシ化合物と平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物の併用、有機ポリイソシアネート、並びにNCO基と反応性の活性水素原子及び塩形成基を有する化合物から合成される塩形成基を有するポリウレタン樹脂を、塩形成剤を使用することにより、公知の方法で水中に混合乳化させたアニオン性、又はカチオン性水系ポリウレタン樹脂、

(2) 平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物又は前記ポリヒドロキシ化合物と平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物の併用、有機ポリイソシアネート、並びにモ

ノアルコール又は多価アルコールのエチレンオキサイド単独もしくはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物から合成されるノニオン性水系ポリウレタン樹脂、

(3) 平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物又は前記ポリヒドロキシ化合物と平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物の併用並びに有機ポリイソシアネートから合成されるポリウレタン樹脂を、アニオン、カチオン、ノニオン性等の界面活性剤を添加した水中で強制的に乳化させた水系ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

かかる前記(1)、(2)及び(3)項において、平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物としては、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、それらのアルキレン誘導

3

体又はそれらのエステル化物；

ポリ(オキシエチレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキシエチレンプロピレンエーテル)ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンポリオール、ヒマシ油ポリオール等のポリオール化合物等が、

平均分子量50~100,000で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の低分子量多価アミン；エポキシアミンアダクト体又はポリアミド樹脂等の高分子量多価アミン化合物等が、それぞれ挙げられる。

前記ポリヒドロキシ化合物又は多価アミン化合物は、平均分子量が50~100,000であることが必要である。前記ポリヒドロキシ化合物又は多

4

価アミン化合物の平均分子量が50~100,000の範囲より外れた場合、本発明の目的は達成されない。

次に有機ポリイソシアネートとしてはナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等あらゆる芳香族、脂肪族、脂環族系のイソシアネート類の単独もしくは混合物が挙げられる。

次にNCO基と反応性の活性水素原子及び塩形成基を有する化合物及びそれに対応する塩形成剤としては、

- ①塩形成性のカルボン酸又はスルホン酸基を持つ化合物及び対応する塩形成剤、
- ②酸で中和可能な第4級又は第3級基になり得る基を持つ化合物及び対応する塩形成剤、
- ③第4級化反応を起こすハロゲン原子又は相当する強酸のエステルを含有する化合物及び対応

する塩形成剤

等が挙げられる。

塩形成性のカルボン酸又はスルホン酸基を持つ化合物としては、例えばグリコール酸、リンゴ酸、グリシン、アミノ安息香酸、アラニン、ジメチロールプロピオン酸等のヒドロキシ酸、アミノカルボン酸、多価ヒドロキシ酸類やタウリン、2-ヒドロキシエタンスルホン酸等のアミノスルホン酸、ヒドロキシスルホン酸類等が、それに対応する塩形成剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等の1価の金属水酸化物やアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン化合物等が挙げられる。

酸で中和可能な第4級又は第3級基になり得る基を持つ化合物としては、例えばN、N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコキシル化アミン類やN-メチル-N-(3-アミノプロピル)-エタノールアミン、N、N-ジメチルヒドラジン等

のアミノアルコール類やアミン類等が、

それに対応する塩形成剤としては例えば塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、メチルクロライド、ベンジクロライド等の有機及び無機酸類並びに反応性ハロゲン原子を有する化合物が挙げられる。

第4級化反応を起こすハロゲン原子又は相当する強酸のエステルを含有する化合物としては例えば、2-クロロエタノール、2-ブロムエタノール等が、

それに対応する塩形成剤としては、例えば3級アミン、スルフィド類、フォスフィン類等が挙げられる。

次にモノアルコール又は多価アルコールのエチレンオキサイド単独もしくはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物におけるモノアルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ラウリルアルコール等が、

多価アルコールとしては、前記多価アルコール等が、それぞれ挙げられる。

7

次にアニオン、カチオン、ノニオン性等の界面活性剤としては通常、界面活性剤の分野で使用されているものが挙げられる。

本発明に使用される水系ポリウレタン樹脂は、架橋密度が、1000原子量あたり0.02~1.00個であることが必要である。

水系ポリウレタン樹脂の架橋密度が1000原子量あたり0.02~1.00個の範囲より外れた場合、本発明の目的は達成されない。

ここで、本発明に言う架橋密度とは、例えば次のように計算されるものである。すなわち、分子量 MW_1 、官能基数 F_1 の活性水素原子含有化合物 W_1 gと、分子量 MW_2 、官能基数 F_2 の活性水素原子含有化合物 W_2 gと、

分子量 MW_{n-1} 、官能基数 F_{n-1} の活性水素原子含有化合物 W_{n-1} gと、分子量 MW_n 、官能基数 F_n の有機ポリイソシアネート W ngと反応せしめてえられる水系ポリウレタン樹脂の1000原子量あたりの架橋密度は

8

次式

$$CD = \frac{\{W_1 (F_1 - 2)/MW_1\} + \{W_2 (F_2 - 2)/MW_2\} + \dots + \{W_n (F_n - 2)/MW_n\}}{W_1 + W_2 + \dots + W_n} \times 1000$$

で計算される。

本発明に使用される防錆顔料としては、鉛丹、亜酸化鉛、シアナミド鉛、塩基性クロム酸鉛、鉛酸カルシウム、塩基性硫酸鉛等の鉛系顔料、ジンクロメート、ストロンチウムクロメート等クロム系顔料、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸アンモニウム、リン酸チタン、リン酸ケイ素等のオルト及び縮合リン酸塩系顔料、縮合リン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム等のモリブデン酸塩系顔料、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム等のホウ酸塩系顔料、アルミニウム粉等の金属粉、酸化鉄、酸

化亜鉛、雲母状酸化鉄等の金属酸化物、その他の種々のカルシウム複合体、シアナミド亜鉛カルシウム、有機ニトロ化合物金属塩、ガラスフレーク等が挙げられる。

本発明に使用される有機インヒビターとしては、有機リン酸エステル、ホスホン酸塩、アミンリン酸塩、ホスホニウム化合物、ザルコシン類、安息香酸塩、オキシカルボン酸類、アミン類、1,2,3-ベンゾトリアゾール、ケイ皮酸塩、ポリアクリルアミド、リグニンスルホン酸塩、リグニン類、コハク酸ナトリウム、グルコン酸塩、P-アミノベンツアルデヒド、高級脂肪酸塩、ベンゾイルアクリル酸ナトリウム、 α -ラウロイルザルコシン、3,5-ジニトロ安息香酸ピペリジン又はこれらの混合物等が挙げられる。

本発明の防錆の対象とされる金属材料としては、土木材料、建築材料、自動車用材料、電気及び電子工業品等の鋼板類、パイプ類、金属加工部品、各種金属材料等、さらに前記用途における鉄、鋳鉄、ダクタイル鋳鉄、アルミニウ

ム、銅、亜鉛、ベリリウム、チタニウム、マグネシウム及びステンレス等の合金類、トタン、ブリキ等の各種メッキ類又はそれらのリン酸塩、クロム酸塩等の表面処理品等が挙げられる。

本発明にかかる防錆用塗料組成物は、

前記(A)水系ポリウレタン樹脂に、

前記(B)防錆顔料及び／又は有機インヒビターを配合したものである。

防錆顔料及び／又は有機インヒビターは、全固形分中に0.5～87重量%となるよう配合することが必要である。

防錆顔料及び／又は有機インヒビターが87重量%を超えると、密度の低下と共に塗膜自体の透水性が非常に大きくなり、防錆顔料のバインダーとなる水系ポリウレタン樹脂濃度が不足するため、耐水性劣化が大きく、耐衝撃性も低下し好ましくない。

また防錆顔料及び／又は有機インヒビターが0.5重量%未満の場合、防錆性が不充分となる。

11

本発明においては、防錆顔料及び／又は有機インヒビターを安定分散させるため各種分散剤、塗料を調合する際の皮張り防止剤、レベリング剤、消泡剤、造膜助剤、着色顔料、増粘剤、体質顔料等の各種添加剤を目的にあった性状にするために性能を低下させない範囲内で配合することも可能である。

本発明の防錆用塗料組成物の金属材料への塗装方法としては、スプレー方法、浸漬処理方法、刷毛塗り法、ローラーコーター方式等種々の塗装方法が挙げられる。

本発明に従って得られる防錆用塗料組成物は金属材料に塗装した場合、密着性の低下、ふくれの発生等が起らず、かつ耐水性、耐塩水性等の耐食性に優れた金属材料塗装物を提供するので、土木、建築、自動車用材料又は電気機器への利用を可能とするものである。

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、それらの実施例に拘束されるものではない。

12

合成例1

ポリブチレンアジペート(MW2000、2.0官能)70重量部、1,8-ヘキサンジオール(MW118、2.0官能)20重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能)3重量部、ジメチロールプロピオン酸(MW134、2.0官能)8.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW222、2.0官能)70重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.132である。

合成例2

ポリブチレンアジペート(MW2000、2.0官能)70重量部、1,8-ヘキサンジオール(MW118、2.0官能)20重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能)10重量部、ジメチロールプロピオン酸(MW134、2.0官能)8.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW222、2.0官能)85重量部から

なるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチレンテトラミン(MW 146, 4.0官能) 4.8重量部、及びトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.66である。

合成例 3

ポリブチレンアジベート(MW 2000, 2.0官能) 70重量部、1,8-ヘキサンジオール(MW 118, 2.0官能) 20重量部、トリメチロールプロパン(MW 134, 3.0官能) 0.2重量部、ジメチロールプロピオン酸(MW 134, 2.0官能) 8.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW 222, 2.0官能) 65重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.009である。

合成例 4

ポリブチレンアジベート(MW 2000, 2.0官

能) 70重量部、1,8-ヘキサンジオール(MW 118, 2.0官能) 20重量部、トリメチロールプロパン(MW 134, 3.0官能) 20重量部、ジメチロールプロピオン酸(MW 134, 2.0官能) 8.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW 222, 2.0官能) 140重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチレンテトラミン(MW 146, 4.0官能) 11.2重量部、及びトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化したが乳化中にゲル化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は1.13である。

合成例 5

ポリテトラメチレングリコール(MW 1000, 2.0官能) 70重量部、1,4-ブタンジオール(MW 90, 2.0官能) 15重量部、トリメチロールプロパン(MW 134, 3.0官能) 7重量部、ヘキサメチレングジイソシアネート(MW 188, 2.0官能) 80重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成

15

後、タウリン-水酸化ナトリウム水溶液を混合した後、水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.344である。

合成例 6

ポリカプロラクトンポリオール(MW 2000, 2.0官能) 70重量部、ジエチレングリコール(MW 106, 2.0官能) 10重量部、グリセリン(MW 82, 3.0官能) 5重量部、ポリエチレングリコール(MW 2000, 2.0官能) 20重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MW 250, 2.0官能) 85重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これを水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.320である。

合成例 7

ポリブチレンアジベート(MW 2000, 2.0官能) 80重量部、1,8-ヘキサンジオール(MW 118, 2.0官能) 15重量部、トリメチロール

16

プロパン(MW 134, 3.0官能) 4重量部、N-メチルジエタノールアミン(MW 110, 2.0官能) 10重量部、イソホロンジイソシアネート(MW 222, 2.0官能) 73重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これを蟻酸を含有した水中に混合乳化した。水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.183である。

合成例 8

ポリエチレンアジベート(MW 1000, 2.0官能) 90重量部、ジエチレングリコール(MW 106, 2.0官能) 10重量部、トリメチロールプロパン(MW 134, 3.0官能) 5重量部、トリレンジイソシアネート(MW 174, 2.0官能) 50重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、ノニオン性界面活性剤を含有した水中に混合乳化した。水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.241である。

実施例 1.

17

—511—

18

各種水系ポリウレタン樹脂塗料（固形分）50重量部に、防錆顔料として酸化亜鉛粉末 50 重量部を混合してボールミルで24時間分散後、冷間圧延鋼板に10ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

尚、比較例は、冷間圧延鋼板に10ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

それらの結果を第1表に示す。

40℃耐温水性 — 40℃の温水に48時間浸漬、

塩水噴霧試験 — 塩水を 120時間噴霧、

耐衝撃試験 — Dupont 1/4inch, 1kg, 50cm、

以下の実施例も同様。

図1表

項目	実例	1	2	3	4	5	6	7	8	比較例Ⅰ	比較例Ⅱ
		合成例1	合成例2	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例3	合成例4	水系アルキッド樹脂	水系アクリル樹脂
水系ポリウレタン樹脂	架橋密度	0.102	0.86	0.344	0.320	0.163	0.241	0.009	1.13	-	-
40℃耐湿水性		良好	良好	良好	若干ブリスト	若干ブリスト	良好	若干ブリスト	乳化時ゲル化	白化大全面ふくれ	白化大全面ふくれ
塩水浸漬試験		優秀	優秀	優秀	一部ふくれ	若干結晶生	若干結晶生	一部ふくれ若干結晶生		全面ふくれ結晶生大	全面ふくれ結晶生大
耐衝撃性試験		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		ひび発生	ひび発生

実施例 2 .

水系ポリウレタン樹脂と防錆顔料又は有機インヒビターを、ボールミルで24時間分散したものを冷間圧延鋼板に10ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

尚、比較例は、冷間圧延鋼板に10ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

それらの結果を第2表に示す。

21

第2表

実験例 項目		9	10	11	12	13	14	15	比較例ハ
水系 ポリウレタン 樹脂	種 類	合成例 1	合成例 1	合成例 1	合成例 1	合成例 1	合成例 1	合成例 1	合成例 1
	使用量 (固形分)	95重量部	70重量部	30重量部	50重量部	90重量部	80重量部	95重量部	2重量部
	架 橋 密 度	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132
防錆顔 料又は 有機イ ンヒビ ター	種 類	1,2,3-ベンゾ トリアゾール	酸化亜鉛	酸化亜鉛	アルミニ ウム粉	モリブデン酸 亜鉛	リン酸カルシ ウム	メタホウ酸バ リウム	アルミニ ウム粉
	使用 量	5重量部	30重量部	70重量部	50重量部	10重量部	20重量部	5重量部	98重量部
40℃耐湿水性		一部ブリスト ー	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良、好	全面ふくれ
塩水噴霧試験		一部ふくれ 発生	優 秀	優 秀	若干白錆 発生	優 秀	優 秀	若干錆発生	全面錆発生
耐衝撃性試験		良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	ひび発生

特許出願人
第一工業製薬株式会社